Ueber

Kondensation des Formaldehyds mit Acetophenon.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Alkibiades Vlachos,

Diplomingenieur aus Wultzi.

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 3. März 1909.

München.

Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.

1909.

Ueber

Kondensation des Formaldehyds

mit Acetophenon.

Prof. Dr. Andreas Lipp.

1879

Ueber

Kondensation des Formaldehyds

mit Acetophenon.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD BAT.
BIBL.

Vorgelegt von
Alkibiades Vlachos,
Diplomingenieur aus Wultzi.

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 3. März 1909.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1909.

Meinem lieben Vater

aus tiefster Dankbarkeit gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554813_0110

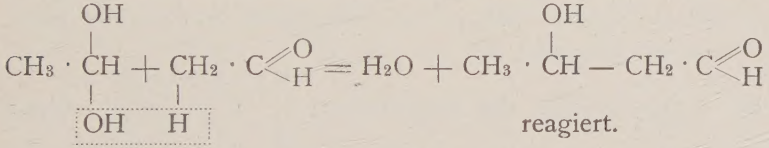
Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es drängt mich, an dieser Stelle, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Lipp, Vorstand obigen Instituts, unter dessen Anregung auch diese Arbeit entstand, für das mir in jeder Hinsicht bezeigte Entgegenkommen meinen innigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Eine allgemeine Eigenschaft der Aldehyde ist ihre Fähigkeit, bei Gegenwart von alkalischen Kondensationsmitteln, wie Laugen, Pottasche, Baryt, sodann von Säuren, oder Salzen schwacher Säuren, wie Cyankalium[1]) oder Natriumacetat, sich mit sich selbst, oder mit anderen Aldehyden zu Molekülen von höherem Kohlenstoffgehalt (Aldehydalkoholen oder Aldolen) zu vereinigen. Man bezeichnet diesen Vorgang als Aldolkondensation.

Man kann annehmen, dass bei dieser Kondensationsart der erste Komponent als Alkohol mit zwei Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom fungiert und im Sinne der Gleichung:



reagiert.

Je nach dem Typus des Aldehydes, der Natur und Menge des Kondensationsmittels[2]), sowie der Temperatur und der Dauer der Einwirkung kann diese Kondensation verschieden erfolgen, oder überhaupt ausbleiben. Lieben[3]), der verschiedene solche Kondensationen ausführen liess, teilt die Aldehyde von diesem Standpunkt aus (indem er nur den zweiten

---

[1]) Cyankalium führt meist zu komplizierten Verbindungen, indem es sich den gebildeten Kondensationsprodukten anlagert. Claisen A. 306—322. Kohn M 19—519.

[2]) Die Wirkung derselben ist gleich. Sie lassen sich nur in stark und schwach wirkende einteilen. Am stärksten wirken Laugen, am schwächsten Natriumacetat. Zuerst erfolgt mit allen Aldolkondensation. Lieben M 22—289.

[3]) Lieben M 22—289.

Komponenten der Kondensation in Betracht zieht) in die folgenden drei Klassen:

I. Aldehyde, die der allgemeinen Formel: $R \cdot CH_2 \cdot C{<}^{O}_{H}$ [1]) entsprechen. Diese geben sämtlich als erstes Kondensationsprodukt Aldole, die jedoch bei weiterer Einwirkung unter Wasserabspaltung leicht in ungesättigte Aldehyde übergehen:

$$CH_3 \cdot \underset{\underset{OH}{|}}{CH} \cdot \underset{\underset{H}{|}}{CH} \cdot C{<}^{O}_{H} = H_2O + CH_3 \cdot CH = CH \cdot C{<}^{O}_{H}$$

II. Aldehyde von der Konstitution: $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}{>}CH \cdot C{<}^{O}_{H.}$ Diese vermögen sich nur zu Aldehydalkoholen zu kondensieren:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \cdot \begin{matrix} \\ \\ CH \\ | \\ OH \end{matrix} \cdot \boxed{OH + H} \cdot \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix} - C{<}^{O}_{H} = H_2O + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \cdot \begin{matrix} \\ \\ CH \\ | \\ OH \end{matrix} - \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix} - C{<}^{O}_{H}$$

Weil der Wasseraustritt, wie die Erfahrung lehrt, ausschlisslich zwischen den Kohlenstoffatomen α und β erfolgt und in den Aldolen, die sich aus den Aldehyden dieser Klasse bilden, kein Wasserstoff am α-Kohlenstoff mehr vorhanden ist.

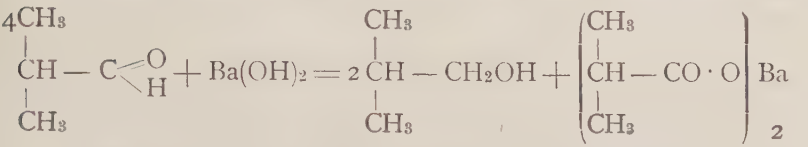
III. Aldehyde von der Konstitution: $\begin{matrix} R \\ R \\ R \end{matrix}{>}C - C{<}^{O}_{H.}$ Diese geben, infolge des Fehlens von Wasserstoff am α-Kohlenstoffatom, weder Aldole noch andere Kondensationsprodukte. Sie kondensieren sich nur, wenn sie als erster Komponent mit den Aldehyden der anderen zwei Klassen reagieren. Eigentümlich ist das Verhalten dieser Aldehyde gegen starke Laugen, durch welche sie, weil sie mit sich selbst keine Kondensationsprodukte geben können, glatt, wie Benzaldehyd, unter gleichzeitiger Oxydation und Reduktion, nach der Gleichung:

$$2R_3 \cdot C \cdot C{<}^{O}_{H} + KOH = R_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot OH + R_3 \cdot C \cdot C{<}^{O}_{OK},$$

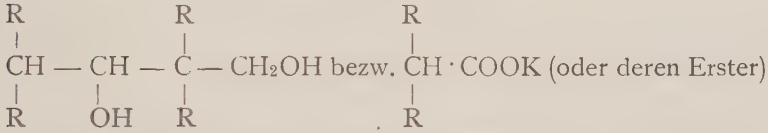
---

[1]) Darunter auch Acetaldehyd.

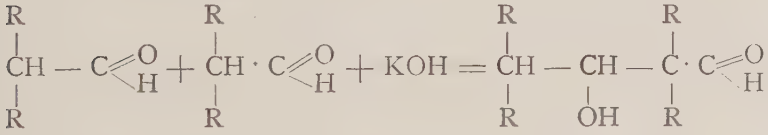
in den entsprechenden Alkohol und die entsprechende Säure umgewandelt werden. Letztere Eigenschaft soll nach Lieben den Aldehyden ganz allgemein zukommen. So verwandelt sich z. B. nach Lederer[1]) Isobutyraldehyd unter Einwirkung von Barytwasser nach der Gleichung:

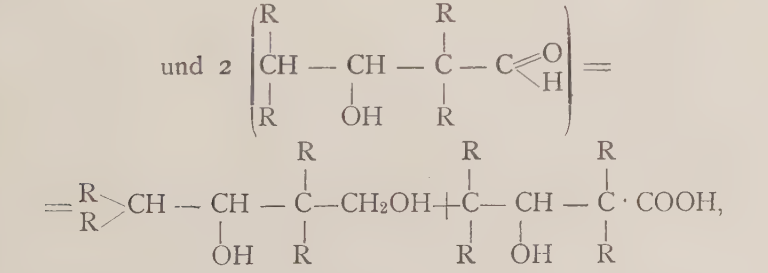


Für gewöhnlich erhält man aber bei der Einwirkung von Laugen etc. auf die Aldehyde dieser Klasse (II), Produkte die der Formel:



entsprechen. Diese Reaktion erklärt Lieben, indem er annimmt, dass die Aldehyde dieser Klasse mit Vorliebe erst zu dem entsprechenden Aldol kondensiert werden, das dann, weil die Aldole wie die Aldehyde selbst fungieren[2]), weiter oxydiert, bzw. reduziert wird. Wenn diese Annahme richtig ist, so sollte die Reaktion nach den Gleichungen:





[1]) Lederer M 22—536.

[2]) Stritar M 20—617. Schachner M 26—65.

verlaufen. Man erhält aber nicht die Säure des Glyhols, sondern die des angewandten Aldehyds. Diese Tatsache ist nach Lieben so zu deuten, dass die Säure des Glyhols

in den Aldehyd $\begin{array}{c} R \\ | \\ CH - C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array} \\ | \\ R \end{array}$ und die Säure $\begin{array}{c} R \\ | \\ CH \cdot COOH \\ | \\ R \end{array}$

gespalten wird.

Die Aldehyde der ersten Klasse folgen dieser Regel nur in sehr geringem Grade. Acetaldehyd sowie Propionaldehyd[1]) geben nur 5% der entsprechenden Säuren neben viel Harz. Sie werden infolge der leichten Wasserabspaltung leichter zu ungesättigten Verbindungen oder weiter bis zur Harzbildung kondensiert.

Von dem oben entwickelten Reaktionsschema für die Kondensation der Aldehyde (welches auch für die Kondensation der Adelhyde mit Ketonen[2]) sowie der Ketone[3]) untereinander zu gelten scheint), weichen die aromatischen Oxyaldehyde[4]) (nicht aber deren Alkylaether[4]) ab, da sie sich nicht in entsprechender Weise kondensieren lassen. Ferner nimmt Formaldehyd in seinem Verhalten gegenüber Aldehyden und Ketonen in manchen Beziehungen eine Ausnahmestellung ein. Zunächst vermag sich Formaldeyd bei Gegenwart von verdünnten Laugen[5]), wie z. B. Kalkwasser in einer Zahl bis zu 6 Molekülen im Sinne der Gleichung:

---

[1]) Lieben M. 22—289.

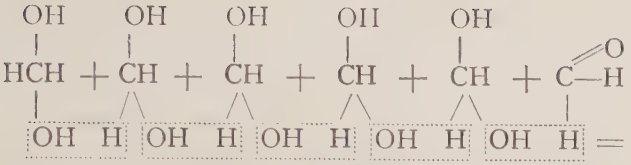
[2]) so: $CH_3 \cdot C \begin{array}{l} \diagup OH \\ - H \\ \diagdown OH \end{array} + CH^3 \cdot CO \cdot CH_3$ zu $CH_3 . \underset{\underset{OH}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$

Chaisen Ann. 306—324.

[3]) $2(CH_3 \cdot CO \cdot CH_3)$ zu $CH_3 - CO - CH_2 \cdot \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}} - CH_3$. Frank M. 22. 1067.

[4]) Herzog M. 21—1095. Hildheimer M. 22—497. Subak M. 24—157.

[5]) Löw B. 22—470. Euler B. 39—45.



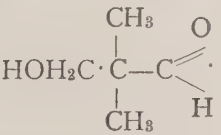
$$5H_2O + H\cdot CH(OH).CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH).C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$$

mit sich selbst zu kondensieren. Sodann ist zu erwähnen die Bildung von mehrwertigen Alkoholen bei seiner Kondensation mit anderen Aldehyden und Ketonen der aliphatischen Reihe, wobei nach Tollens und seinen Mitarbeitern sämtliche Wasserstoffatome der Kohlenstoffgruppe, die der Karbonylgruppe benachbart ist, durch den Rest — CH_2OH ersetzt werden und die Karbonylgruppe selbst auf Kosten eines Moleküls Formaldehyd, der in Ameisensäure übergeht, zu einer sekundären Alkoholgruppe reduziert wird. So ist u. a. mit Acetaldehyd nach der Gleichung:

$$CH_3\cdot C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + 4\ H\cdot C\begin{matrix}OH\\H\\OH\end{matrix} = C(CH_2OH)_4 + 3\,H_2O + H\cdot C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$$

der Pentaerythrit,[1]) mit Isobutyraldehyd, das Pentaglykol[2]):

, mit Aceton, der Anhydroenneaheptit[3]), d. h. das Anhydrid des Alkohols $C\begin{matrix}C(CH_2OH)_3\\HOH\\C(CH_2OH)_3\end{matrix}$ erhalten worden. Unter geeigneten Bedingungen vermag jedoch Formaldehyd nach Lieben auch vollkommen normal als Aldehyd der III. Gruppe zu reagieren. So entsteht bei Anwendung von Pottasche aus Isobutyraldehyd und Formaldehyd das Formisobutyraldol[4])



[1]) Toll u. Wigard An. 265—316. [2]) Toll u. Apel An. 289 36.
[3]) Toll u. Apel B. 27—1087. [4]) Wessely M 21—216 M 22—66.

Die Methylolbildung des Formaldehyds ist übrigens eine sehr allgemeine Reaktion. So vereinigt er sich ausser mit Aldehyden und Ketonen auch mit Säureamiden[1]), Nitromethan[2]). Methylpyridinen und Chinolinen[3]), wobei Mono- bezw. Polymethylolverbindungen entstehen.

Im Anschluss an die eben erwähnten Kondensationen des Formaldehyds hat Tollens denselben auch auf aromatische Aldehyde und Ketone einwirken lassen. Aus den Versuchen, die er anstellen liess, ergab sich aber, dass hierbei entweder überhaupt keine Reaktion eintritt, wie bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Benzaldehyd[4]), oder dass Körper entstehen, deren Zusammensetzung nicht genügend aufgeklärt ist. Dies ist z. B. der Fall bezüglich der Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Phenylacetaldehyd und Diphenylaceton[4]). Vom Zimmtaldehyd[5]) konnte festgestellt werden, dass er in Benzaldehyd und Acetaldehyd gespalten wird; der letztere kondensiert sich dann, wie oben dargelegt wurde, mit Formaldehyd zu Pentaglycerin.

Auch mit Acetophenon ist von denselben Forschern versucht worden, Kondensationsprodukte zu erhalten. Bei Gegenwart von Basen wie Baryt, Kalk etc. und ebenso auch von Salzsäure, unter Zufügung von Alkohol, um Acetophenon teilweise in Lösung zu erhalten, entsteht mit Formaldehyd neben viel Harz ein Syrup[6]), der keine Krystalle liefert. Wendet man aber dabei Chlorammonium als Kondensationsmittel an, dann bildet sich, wie Tollens und Marle[5]) gefunden haben, ein Gemisch von Krystallen, die durch Chloroform getrennt werden

---

[1]) So aus $CO(NH_2)_2 = CO\begin{matrix}/NH—CH_2OH\\ \backslash NH\cdot CH_2OH\end{matrix}$. Goldschmidt ch. Zt. 1897—460. Eichhorn B 41—24.

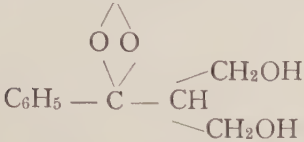
[2]) Zu $NO_2C(CH_2OH)_3$. Henry B 30—2206. B 38—2027.

[3]) Ladenburg B 22—2583. 24—1619. A 301—124. Königs B 27—2689. 31—2364. 34—4322. 35—1343. 36—2914. Lipp A 294—198. Lipp und Richard B 37—737. Lipp und Zirngibl B 39—1045.

[4]) Tollens und Marle. B 36—1343.

[5]) B 36—1350.

können und von den Entdeckern als Bisacetophenontrimethylol: $C_6H_5 \cdot C - CH_2 \cdot CH_2OH$



CH_2OH und Acetophenonmonometylol: $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ aufgefasst wurden. Böttticher[1]) erkannte aber später, dass bei der Anwendung von Chlorammonium Stickstoff in das Molekül eintritt und Schäffer[2]). der diese Reaktion weiter untersucht hat, gibt an, dass sich hier: $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3N \cdot HCl$, neben den Chlorhydraten des Di- und Monamins gebildet haben. Kondensationsprodukte, die nur aus Acetophenon und Formaldehyd entstehen, sind daher bis jetzt nicht isoliert worden. Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. A. Lipp wurden daher die Versuche, Acetophenon mit Formaldehyd zur Kondensation zu bringen, von mir aufs neue aufgenommen, Die hierbei eingeschlagenen Verfahren bestanden darin, dass ich:

I. Aequimolekulare Mengen Acetophenon und Formaldehyd ohne Anwendung von Kondensationsmitteln in einer geschlossenen Bombenröhre auf höhere Temperatur erhitzte,

II. wie sub. I, aber bei Gegenwart von Salzsäure arbeitete,

III. nach Tollens und Marle, die Reaktion in Gegenwart von Kalk als Kondensationsmittel, bei einer Tmp. von 40—50° durchführte,

IV. indem ich die Kondensation mit konz. Schwefelsäure zu bewirken suchte.

---

[1]) B 37—1435.
[2]) B 39—2161.

A.

Darstellung des Condensationsproduktes unter Anwendung von Druck.

I. Ohne Anwendung von Kondensationsmitteln.

Das Kondensationsprodukt entsteht am reinsten und in ziemlich guter Ausbeute (etwa 50%, berechnet auf Acetophenon), wenn man molekulare Mengen von Acetophenon und 40%iger Formaldehydlösung in einer Bombenröhre $2^1/_2$—3 Stunden auf 190°—200° erhitzt. Durch Temperaturerhöhung kann man die Ausbeute vermehren, jedoch wird das Produkt, infolge Verharzung, unrein. Das über 210° dargestellte ist sehr zäh, wachsähnlich und braunrot. Erhitzen bei niedrigerer Temperatur verursacht Verminderung der Ausbeute; jedoch ist das Produkt sehr hell (etwas gelblich). Kondensation findet erst statt, wenn man auf 160—170° erhitzt, wobei Volumenverminderung des Röhreninhaltes eintritt und das zuerst oben schwimmende Acetophenon in eine spezifisch schwerere Verbindung übergeht, die zu Boden sinkt. Die Menge, die sich dabei bildet, ist sehr gering, etwa 5%. Unter 160° findet keine Kondensation statt.

Um die entstehende Verbindung vom unveränderten Acetophenon zu befreien, habe ich das Reaktionsprodukt der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis kein Acetophenon mehr überging und dann den Destillationsrückstand mit Aether aufgenommen, oder direkt vom Wasser durch Abheben getrennt. Das nach dem Abdestillieren des Aethers zurückge-

bliebene oder direkt vom Wasser abgehobene dickflüssige Oel wurde über konzentrierter Schwefelsäure in den Exsiccator gestellt.

Das so erhaltene Produkt ist ein dickflüssiges, schwach-fluorescierendes, rötiich gelbes Oel und um so weniger gefärbt, je niedriger die Darstellungstemperatur war. In Aether, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigester, Methylalkohol und absoluten Alkohol ist es in der Kälte leicht löslich und scheidet sich aus allen diesen Lösungen sowohl beim Verdunstenlassen als auch beim Abdampfen der Lösung ölig aus. In Ligroïn ist die Verbindung auch in der Hitze sehr schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten gleichfalls wieder als Oel ab. In 20%igem und 10%igem Alkohol löst es sich in der Hitze zum Teil auf, welche Lösungen nach dem Erkalten milchig werden und die Verbindung ausfallen lassen. In kochendem Wasser ist es in sehr geringer Menge löslich, nach dem Erkalten wird die Lösung milchig und beim längeren Stehen scheiden sich sternförmig verwachsene Nädelchen aus, die jedoch mit öligem Produkt stark verunreinigt sind. Ihr Schmp. liegt zwischen 71°—78° und ist nicht konstant. Wegen der sehr kleinen Menge, in der sie auftreten und weil längeres Auskochen des Kondensationsproduktes nicht vom Vorteil ist, da dabei Formaldehydgeruch auftritt, sodann wegen ihrer sehr leichten Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln, aus welchen die Substanz immer ölig ausfällt, ist es mir nicht gelungen, sie auf diesem Wege in grösserer Menge krystallisiert darzustellen. Ich habe mit den erhaltenen Kryställchen das rohe Produkt geimpft, die Krystalle haben sich dann nach längerer Zeit vermehrt, wenn auch nicht in bedeutender Menge.

Aus einer Probe des obigen Kondensationsproduktes, die ich längere Zeit im offenen Gefässe sich selbst überliess, erhielt ich schliesslich einen krystallinischen Brei, welcher auf dem Thonteller fast reine Schuppen hinterliess, indem der rötlich gefärbte ölige Teil vollständig aufgesaugt wurde. Diese Krystalle schmelzen bei 78°; sie sind in Aether löslich. Beim Verdunsten der aetherischen Lösung scheidet sich das Produkt zunächst ölig aus und wird dann allmählich fest. In Petro-

leumaether ist es in der Kälte unlöslich. Wird die aetherische Lösung des festen Produktes vorsichtig mit Petroleumaether versetzt, bis gerade eine Trübung entsteht, so scheiden sich nach und nach schöne lange büschelig verwachsene Nadeln aus, die nach dem Trocknen bei 79°—80° schmelzen.

Wenn man das Produkt in einem Reagensrohr oder auf dem Platinblech erhitzt, tritt Zersetzung ein, indem starker Geruch nach Formaldehyd auftritt; dies ist der Grund, warum es nicht destillierbar ist; es zersetzt sich nämlich dabei, indem Acethophenon und Formaldehyd neben weissen Dämpfen und viel Harz sich bilden. Auch unter vermindertem Druck ist es nicht destillierbar, die Temperatur bleibt dabei nicht konstant. Beim Versuche, es unter 16 mm Druck zu destillieren, entwichen bis zu einer Temperatur von 90° Gase, dann destillierte von 90°—140° eine Flüssigkeit, die nach Acetophenon roch und hierauf eine feste bei 112°—113° schmelzende Substanz, die nicht weiter untersucht wurde. Bei weiterem Erhitzen gingen weisse, nicht kondensierbare Dämpfe über und die Temperatur stieg bis zu 270°. Im Destillierkolben blieb viel Harz.

Mit frischem Natriumbisulfit reagiert das Kondensationsprodukt nicht. Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, zersetzt es sich, gegen Alkalien ist es beständig. Stark abgekühlt (bis zu 20°) wird es sehr zäh und schwer beweglich, jedoch nicht krystallinisch.

Analyse.

Das mit Aether aufgenommene Produkt wurde nach dem Verdunsten des Aethers ins Vakuum gestellt und nachdem es sehr wenig mehr abnahm, analysiert. Die Analysen desselben gaben keine übereinstimmenden Resultate, denn ich erhielt:

gef.:

I. C = 71,13%. H = 7,11%
II. C = 72,29%. H = 6,64%
III. C = 75,33%. H = 6,41%

Vermutlich sind diese Resultate durch kleine Mengen von Aether bedingt, welche im Vakuum nicht entweichen.

Einen anderen Teil des Kondensationsproduktes habe ich direkt von der wässerigen Lösung abgehoben und längere Zeit bis zum konstanten Gewicht ins Vakuum gestellt. Bei der Analyse erhielt ich dann folgende Zahlen:

I. 0,2124 gr. lieferten 0,5978 gr. CO_2 und 0,1254 gr. H_2O
II. 0,1886 gr. „ 0,5318 gr. „ „ 0,1130 gr. „
III. 0,2004 gr. „ 0,5635 gr. „ „ 0,1208 gr „

gefunden	I.	II.	III.
C =	76,74%	76,88%	76,64%
H =	6,54%	6.65%	6,69%

Die aus Wasser auskrystallisierten Kryställchen, die be 75—81° schmolzen, gaben bei der Analyse folgende Zahlen:
I. 0,1768 gr. lieferten 0,4925 gr. CO_2 und 0,1052 gr. H_2O

gefunden	I.
C =	75,96%
H =	6,61%

Die Krystalle, welche sich aus dem öligen Produkte bei längerem Stehen ausschieden, waren gleich zusammengesetzt. Nach dem Trocknen im Vakuum lieferten sie nämlich folgende Resultate:

I. 0,1820 gr. lieferten 0,5086 gr. CO_2 und 0,1068 gr. H_2O
II. 0,1782 gr. „ 0,4968 gr. „ „ 0,1034 gr. „

gefunden	I.	II.
C =	76,20%	76,00%
H =	6,52%	6,44%

Aus diesen Resultaten folgt, dass das ölige Kondensationsprodukt dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie die daraus durch längeres Stehen oder beim Auskrystallisieren aus Wasser erhaltenen Krystalle.

Es steht weiter fest, dass bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Acetophenon eine Kondensation eingetreten ist. Allerdings entstand dabei nicht das erwartete Acetophenonmonomethylol:

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 OH$, denn diese Verbindung verlangt, C = 72,00%. H = 6,66%, während

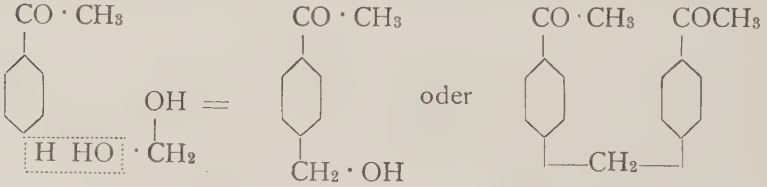
in dem entstandenen Kondensationsprodukte im Mittel (der öligen Substanz) C = 76,75% H = 6,61% gefunden wurde. Die gefundenen Zahlen stimmen aber auf das Anhydrid oder den Aether des Acetophenonmonomethylols:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! O$$

welche Formel C = 76,59%
H = 6,38% verlangt.

Bei der Kondensation waren von vorne herein drei Fälle möglich:

I. Es könnte Formaldehyd in den Kern eingreifen und dann:



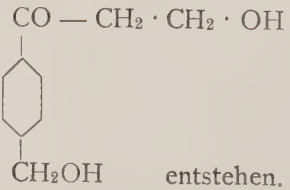
und analoge Körper entstehen.

II. Zur Kondensation wird nur die Seitenkette in Anspruch genommen; der einfachste Körper, der hierbei gebildet werden könnte, wäre das Acetophenonmonomethylol:

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ oder sein Anhydrid

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! O$$

III. Wenn sowohl in der Seitenkette als im Kern Kondensation stattfände, so würde



entstehen.

Durch die Oxydation sowohl mit Kaliumpermanganat als auch mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wurde bewiesen, dass der Kern dabei unverändert geblieben ist; denn wenn Körper der Formel I oder III vorhanden wären, so sollten dieselben bei der Oxydation in Terephtalsäure übergehen. Ich erhielt aber dabei stets Benzoësäure, deren Schmp. und Analyse genau stimmten.

Das Kondensationsprodukt erwies sich nicht benzoylierbar, sowohl mit Benzoylchlorid als auch mit m. Nitrobenzoylchlorid. Dies schliesst die Möglichkeit des Vorhandenseins von Hydroxylgruppen aus.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ kann also nicht vorliegen.

Es bleibt nur die Annahme, dass sich dabei der Aether des erwarteten Methylols gebildet hat, wofür auch die bei der Analyse gefundenen Zahlen stimmen. Auch die übrigen Resultate der Untersuchung sprechen für diese Annahme.

Oxydation.

I. Mit Kaliumpermanganat.

5 gr. Kondensationsprodukt in 30—40 ccm Benzol aufgelöst, wurden mit einer 3—4%igen Kaliumpermanganat-Lösung unter Schütteln langsam versetzt, bis nach einem weiteren Zusatz von Kaliumpermanganat auch nach längerem Schütteln die Lösung rot gefärbt bleibt. Von dem ausgeschiedenen Braunstein wurde abgesaugt und die wässrige Lösung mit Benzol oft ausgeschüttelt, um unverändertes Produkt wegzunehmen, dann wurde angesäuert, mit Wasserdampf destilliert und das Destillat, welches sauer reagiert, mit Nartriumkarbonat vorsichtig neutralisiert und abgedämpft. In einer Probe davon habe ich beim Hinzutropfen von konz. Schwefelsäure keine Essigsäure oder Ameisensäure nachweisen können. Den Rest habe ich angesäuert, die abgeschiedene Säure abfiltriert und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Sie scheidet sich beim Erkalten in Blättchen ab, die bei 121—122° schmolzen. Ich habe sie als Benzoësäure charakterisiert, von der ja bekannt ist, dass sie mit Wasserdämpfen etwas flüchtig ist.

Den Rückstand der Wasserdampfdestillation habe ich bis zu $^1/_3$ abgedämpft. Das beim Erkalten abgeschiedene Produkt schmolz unter kochendem Wasser (etwa gegen 97°). Beim weiteren Abdampfen des Rückstandes erhielt ich ein zweites

Produkt, welches ebenfalls niedriger als Benzoësäure schmolz. (F. p. 103—105°). Als Rückstand erhielt ich ein Gemisch von anorganischer und organischer Substanz. Ich habe dasselbe mit Chloroform aufgenommen und nach dem Abdampfen des Chloroforms den gegen 100° schmelzenden Rückstand zusammen mit den ersten zwei Ausscheidungen aus kochendem Wasser fraktioniert umkrystallisiert. Ich erhielt zwei Krystallisationen, die bei 105° und 108° schmolzen. Beim weiteren Umkrystallisieren aus heissem Wasser erhielt ich dann drei Fraktionen mit dem Schmp. 117°, 119—120° und 121—122°. Da jedoch die Krystallform derselben nicht die charakteristische der Benzoësäure war, habe ich die am niedrigsten schmelzende Fraktion der Analyse unterworfen. Dabei wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,1532 gr. lieferten 0,3894 gr. CO_2 und 0,0706 gr. H_2O

gefunden I.

C = 69,32%

H = 5,12%

Vergleicht man diese Werte mit jenen der möglicherweise entstandenen Säuren, nämlich:

$C_6H_5 \cdot COOH$	berechnet:	C = 68,85%
		H = 4,91%
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$	„	C = 65,85%
		H = 4,87%
$C_6H_4 \cdot (COOH)_2$	„	C = 57,89%
		H = 4,19%

so sieht man, dass dieselben zu denen der Benzoësäure stimmen.

Weil die Benzoësäure immer unrein ausfiel und in der Meinung, dass sich dabei auch Benzoylessigsäure bilden könnte, habe ich die Oxydation mit Kaliumpermanganat öfters wiederholt und zwar:

I. Mit 1%iger Kaliumpermanganat-Lösung in Benzol-Lösung.

II. Mit 1%iger Kaliumpermanganat-Lösung in Benzol-Lösung, bei Gegenwart von Natriumkarbonat, um der sich dabei bildenden Säure Gelegenheit zu geben, sich damit zu verbinden und so etwaige weitere Zersetzung zu vermeiden.

III. Mit 0,5%iger Kaliumpermanganat-Lösung in Benzol-Lösung bei Gegenwart von Natriumkarbonat.

IV. Wie Sub. III, jedoch nur mit der Hälfte der theoretisch nötigen Menge Kaliumpermanganat.

In allen Fällen erhielt ich aber als Oxydationsprodukt nur Benzoësäure.

Da bei der weiter unten beschriebenen Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Acetophenongeruch auftritt und weil Benzoylessigsäure die möglicherweise hier nebenbei entstehen könnte, besonders beim Erwärmen leicht in Acetophenon und Kohlensäure sich spaltet, habe ich eine Oxydation in Aceton-Lösung in der Kälte ausgeführt.

10 gr. Substanz wurden in Aceton aufgelöst und mit 2%iger Kaliumpermanganat-Lösung langsam in der Kälte versetzt. Den Niederschlag, der sich dabei gebildet hat, habe ich abfiltriert und mit Wasser ausgezogen, die wässrige Lösung angesäuert und mit Aether aufgenommen. Der Aetherrückstand schmolz bei 97°—100° und gab aus Wasser umkrystallisiert schöne Blättchen vom Schmp. 120—121°. Von der Acetonlösung habe ich in einem Teil das Aceton im Wasserbade abdestilliert, in einem anderen Teil von selbst verdunsten lassen. In beiden Fällen erhielt ich nur unverändertes Kondensationsprodukt zurück, auch trat dabei kein Acetophenongeruch auf.

II. Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Die Oxydation wurde in Benzol-Lösung mit $1^1/_5$ der theoretisch nötigen Menge Kaliumbichromat ausgeführt; die Schwefelsäure war im Verhältnis 1 : 3 mit Wasser verdünnt. Die Bichromatlösung wurde langsam unter Schütteln zu der Benzollösung des Kondensationsproduktes hinzugefügt und das Ganze nachträglich im Wasserbade $1^1/_2$ Stunden erhitzt. Schon beim Eintragen des Oxydationsmittels scheiden sich braune Flocken aus, die sich dann zu einer braunen Masse zusammenballen. Aus der Benzollösung erhielt ich beim Verdunsten ein Gemisch von Krystallen und öligen Verbindungen, welches stark nach Acetophenon roch. Bringt man dieses Gemisch

auf einen Tonteller, so bleiben blätterige Krystalle zurück. Dieselben wurden mit Alkali aufgenommen, nach Abfiltrieren der Lösung mittels Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein krystallinischer Rückstand, der in Aether, Alkohol, Chloroform, Methylalkohol leicht löslich, aber in Petroleumaether fast unlöslich war. Ich nahm ihn in Benzol auf und tropfte Petroleumaether hinzu, bis gerade eine schwache Trübung entstand. Beim Verdunsten erhielt ich dann drei Fraktionen, die bei 120^0—121^0, 118^0 und 115^0 schmolzen. Die beiden Letzteren nochmals auf diese Weise behandelt, hinterliessen Krystalle, die bei 119^0 schmolzen. Bei der Analyse gaben sie folgende Resultate:

I. 0,1688 gr. lieferten 0,4220 gr. CO_2 und 0,076 gr. H_2O

gefunden I

C = 68,19%

H = 5,00%

Diese Zahlen stimmen auf Benzoësäure, denn diese verlangt:

C = 68,85% H = 4,91%

Wegen des erwähnten Acetophenongeruches habe ich diese Oxydation nochmals ausgeführt, indem ich die Bichromatlösung zu der Benzollösung langsam unter Eiskühlung hinzufügte. Die Benzollösung wurde dann ohne dass sie vorher auf dem Wasserbade erwärmt wurde, abgehoben und weiter genau so wie oben behandelt. Dabei erhielt ich gleichfalls nur Benzoësäure.

Da bei der Oxydation nur Benzoësäure auftritt, muss man annehmen, dass in den Benzolkern keine Methylolgruppe eingetreten ist und die Kondensation nur in der Seitenkette erfolgt. Ob sich bei der Oxydation nebenbei Benzoylessigsäure, wenigstens bei der Oxydation mit Kaliumbichromat gebildet hat, ist fraglich. Die zunächst abgeschiedene Säure zeigte zwar einen niedrigeren Schmp. als der Benzoësäure zukommt, aber dies kann auch durch andere Verunreinigungen bedingt sein.

Prüfung auf Hydroxylgruppen.

I. Mit Benzoylchlorid.

Die Benzollösung des rohen Kondensationsproduktes wurde unter Schütteln mit der dreifach nötigen Menge Benzoylchlorid und Kalilauge versetzt und das überschüssige Benzoylchlorid mit verdünnter Kalilauge beseitigt. Nach dem Abdampfen des Benzols blieb nur unverändertes Produkt zurück.

II. Mit m. Nitrobenzoylchlorid.

Dieser Versuch wurde noch ausgeführt, weil m. Nitrobenzoylchlorid häufiger zu festen, leicht krystallisierenden Produkten führt. Das Verfahren war das gleiche. Auch hierbei blieb das Kondensationsprodukt unverändert.

Da bei diesen Versuchen keine Benzoylierung eintrat, darf man schliessen, dass Hydroxylgruppen nicht vorhanden sind. Daher ist die Annahme der Bildung eines Methylols: $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ ausgeschlossen, nicht aber die seines Aethers.

Nachweis der Ketongruppe.

I. Oxim.

Die alkoholische Lösung des rohen Produktes wurde mit $1^1/_3$ der theoretisch nötigen Menge Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, hierzu die entsprechende Menge Natriumkarbonat, in verdünntem Alkohol aufgelöst, hinzugefügt und zwei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert nichts heraus. Nach dem Abdampfen des

Alkohols in einer Probe hinterblieb eine zähflüssige Masse, die das Aussehen des Kondensationsproduktes hatte. In einer anderen Probe wurde der Alkohol grösstenteils abgedampft und der Rest in die sechsfache Menge Wasser unter Umrühren gegossen. Hierbei fiel eine gelbrote ölige Masse aus und die Flüssigkeit wurde milchig.

Die abgeschiedene ölige Verbindung ist in Aether, Chloroform, Benzol, Aethyl- und Methylalkohol leicht löslich, in verdünntem Alkohol schwer, in Ligroïn auch in der Hitze sehr schwer löslich. Aus allen diesen Lösungsmitteln scheidet sie sich ölig aus. Um sie zu reinigen, habe ich sie mit Kalilauge (1 : 10), in der sie leicht löslich ist, aufgenommen, von einer kleinen Menge von ungelösten Verunreinigungen abfiltriert und in das Filtrat Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet. Diese Behandlungsweise habe ich 2—3 mal wiederholt, bis die beim Einleiten von Kohlensäure ausfallende Substanz in Kalilauge ohne Rückstand löslich war und beim Behandeln mit Kohlensäure direkt in festen Flocken sich ausschied. Die Ausbeute ist ziemlich gut (aus 5 gr. rohen Produktes etwa 4 gr. Oxim). Das feste Produkt ist amorph, pulverig und von gelblich weisser Farbe. Gegen Lösungsmittel verhält es sich wie die anfängliche ölige Verbindung. Beim Verdunsten dieser Lösungen scheidet sich das Oxim immer ölig aus. Es gibt deutliche Stickstoffreaktion (Berlinerblau) und schmilzt unscharf bei etwa 59—60°. Es wurde gut ausgewaschen, bis es alkalifrei war, im Exiccator bis zum konstanten Gewichte aufbewahrt und dann analysiert. Ich erhielt dabei

	I.	II.	III.	IV.
C =	70,12%	70,84%	—	—
H =	6,25%	5,85%	—	—
N =	—	—	6,70%	6,79%

Dieses Produkt verliert im Wasserdampftrockenschrank bis zum konstanten Gewicht getrocknet unter Schmelzen 1,4%. Werden die obigen Zahlen ihrem Mittelwert nach auf das trockene Oxim umgerechnet, so erhält man:

C = 71,48%
H = 5,98%
N = 6,83%

Die Analyse eines anderen Produktes gab:

	I.	II.
C =	70,80%	—
H =	6,20%	—
N =	—	7,39%

Ein zweites Oxim, welches mit doppelt soviel Hydroxylamin, als theoretisch nötig ist, dargestellt wurde, gab bei der Analyse:

	I.	II.
N =	7,10%	7,4%

Nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure, um die Spuren von Alkali, die noch anhafteten, zu beseitigen:

	I.	II.
N =	7,60%	7,8%

Die Darstellung dieses Oxims wurde wiederholt, da ich bemerkte, dass ein Überschuss von Hydroxylamin (das doppelte der theoretischen Menge), längeres Kochen am Rückflusskühler, eine grössere Menge Wasser und kräftiges Rühren beim Eingiessen in dasselbe zu besseren Resultaten führte. Das Oxim fällt dann schon beim Eingiessen der alkoholischen Lösung in Wasser als festes weisses Pulver aus und löst sich in Kalilauge fast ohne Rückstand auf. So gewonnen, zeigt es jedoch dasselbe Verhalten und den gleichen Schmp. wie das früher erhaltene.

Die Analyse eines nach dieser Art dargestellten Produktes gab:

I. 0,1864 gr. lieferten 0,4754 gr. CO_2 und 0,1098 gr. H_2O
II. 0,1908 „ „ 0,4850 „ „ „ 0,1066 „ „
III. 0,1936 „ „ 14,6 ccm. N bei 714 mm. B und 20°
IV. 0,1776 „ „ 13,6 „ „ „ 716 „ „ „ 21°.

gefunden	I.	II.	III.	IV.
C =	69,55	69,32	—	—
H =	6,54	6,20	—	—
N =	—	—	8,05	8,16

Wenn nun, wie bis jetzt angenommen wurde, dem Kondensationsproduke tatsächlich die Zusammensetzung eines An-

hydrides des Acetophenonmonomethylols zukommt, so können bei der Einwirkung von Hydroxylamin folgende Produkte sich bilden:

I. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2$ / $C_6H_5 \cdot C(=NOH) - CH_2 \cdot CH_2$ > O

berechnet: C = 72,72
H = 6,39
N = 4,71

II. $C_6H_5 \cdot C(=NOH) - CH_2 \cdot CH_2$ / $C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 - CH_2$ > O

berechnet: C = 69,23
H = 6,41
N = 8,97

Vergleicht man diese Zahlen mit den Resultaten der Analyse des erhaltenen Oxims, so kann kein Zweifel bestehen, dass das Dioxim vorliegt, nur ist der Stickstoffgehalt etwas niedrig, was vielleicht von der Anwesenheit geringer Mengen Monoxim oder von der Schwerverbrennlichkeit der Substanz herrührt. Das Oxim des Methylols:

$$C_6H_5 \cdot C(=NOH) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$$

würde C = 65,46
H = 6,66
N = 8,48 verlangen.

Wegen der zu grossen Differenz im Kohlenstoffgehalt ist aber dieses Oxim ausgeschlossen.

Schliesslich habe ich noch ein Oxim genau unter den oben angeführten Bedingungen hergestellt, aber das Hydroxylaminchlorhydrat statt mit Natriumkarbonat mit Kaulilauge neutralisiert. Das hierbei erhaltene Produkt stimmte jedoch ebenfalls mit dem vorigen überein.

II. Semikarbazon.

Die alkoholische Lösung des rohen Produktes wurde mit der theoretisch nötigen Menge Semikarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in verdünntem Alkohol gelöst, versetzt.

Bei gewöhnlicher Temperatur tritt keine Veränderung ein. Nach einstündigem Kochen im Wasserbade am aufsteigenden Kühler und Erkaltenlassen krystallisiert nichts heraus. Die überflüssige Menge des Alkohols wurde abgedampft und der Rest in Wasser unter Umrühren eingegossen, wobei sich eine Verbindung in weissen Flocken ausscheidet. Das Filtrat davon reduziert Feling'sche Lösung schwach, beim Versetzen mit Natriumacetat wird es milchig, ohne dass sich eine feste Verbindung ausscheidet.

Das abfiltrierte und mit Wasser gewaschene Reaktionsprodukt ist in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform und Aceton leicht in der Kälte löslich, schwer in verdünntem Alkohol und im Benzol, nicht in Wasser, Ligroïn und Aether. Sein Schmp. ist unscharf; es schmilzt unter Zusammensintern gegen 90 bis 100°.

Nach dem Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum bis zu konstantem Gewicht wurde es analysiert; es gab:

	I.	II.
N =	15,83	15,66

Ein anderes Semikarbazon, welches mit einem Überschuss von Semikarbazidchlorhydrat dargestellt wurde (1 1/5 der theoretisch nötigen Menge) gab:

	I.	II.
N =	15,82	16,07%

Dasselbe hat im Wasserdampftrockenschrank bis zum konstanten Gewicht getrocknet, 1,65% verloren. Unter Berücksichtigung dieses Gewichtverlustes erhöht sich der Mittelwert des Stickstoffes auf: 16,21.

Ich stellte dann nochmals das Semikarbazon dar, indem ich zweimal soviel salzsaures Semikarbazid anwendete, als theoretisch nötig ist und 4 Stunden im Wasserbade kochte. Bei der Analyse des so erhaltenen im Vakuum getrockneten Semikarbazons wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,1802 gr. lieferten 0,4266 gr. CO_2 und 0,1036 gr. H_2O
II. 0,1760 „ „ 0,4148 „ „ „ 0,0968 „ „
III. 0,1894 „ „ 28,2 ccm. N bei 718 mm. h. und 22°
IV. 0,2016 „ „ 29,4 „ 720 „ „ „ 20°

gefunden	I.	II.	III.	IV.
C =	64,56	64,28	—	—
H =	6,38	6,10	—	—
N =	—	—	15,82	15,70

Die Reste der oben dargestellten Semikarbazone wurden nochmals mit der theoretisch nötigen Menge Semikarbazidchlorhydrat und Natriumacetat $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Die Analyse des so erhaltenen Produktes gab:

I. 0,1786 gr. lieferten 0,4104 gr CO_2 und 0,1012 gr. H_2O
II. 0,1858 „ „ 27,6 ccm. N bei 718 mm. h. und 21^0

gefunden	I.	II.
C =	62,66	—
H =	6,29	—
N =	—	15,86

Die von dem Semikarbazon verschiedener Darstellungen erhaltenen Analysezahlen stimmen auf keine der erwarteten Verbindungen. Eine qualitative Prüfung ergab, dass die verschiedenen Produkte frei von Natriumacetat und Salzsäure waren, dagegen wurde gefunden, dass Aether, in welchem das Semikarbazon unlöslich ist, daraus eine ölige rötlich gefärbte Substanz aufnimmt, die sich als schwach stickstoffhaltig erwies.

In der Annahme, dass der in Aether lösliche Teil unverändertes Produkt ist, welches mit Semikarbazon vermischt, die Analysezahlen desselben stark verändert, habe ich das Gemisch mehrmals mit Aether ausgezogen und die zurückgebliebene Verbindung nach dem Trocknen analysiert. Ich erhielt dabei:

I. 0,1884 gr. lieferten 0,4200 gr. CO_2 und 0,1090 gr. H_2O
II. 0,1704 „ „ 0,3804 „ „ „ 0,0982 „ „
III. 0,1742 „ „ 29,6 ccm. N bei 21^0 730 mm. B.
IV. 0.1802 „ „ 30,2 „ „ „ 20^0 und 726 „ „

gefunden	I.	II.	III.	IV.
C =	60,79	60,88	—	—
H =	6,42	6,39	—	—
N =	—	—	18,47	18,20

Kommt dem Kondensationsprodukte die Konstitution eines Aethers des Acetophenonmonomethylols zu, so können

bei der Einwirkung von Semikarbazidchlorhydrat folgende zwei Verbindungen entstehen:

I. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2$
$C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 > O$
$\|$
$N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$

berechnet: C = 67,25
H = 6,19
N = 12,38

$N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$
$\|$

II. $C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2$
$C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 > O$
$\downarrow$
$N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$

berechnet: C = 60,60
H = 6,06
N = 21,21

Vergleicht man die prozentige Zusammensetzung dieser Verbindungen mit den gefundenen Resultaten, wie sie das mit Aether gereinigte Semikarbazon lieferte, so ersieht man, dass Kohlenstoff und Wasserstoff für die unter II aufgeführte Verbindung stimmen. Es sind also beide Karbonylgruppen in Reaktion getreten. Für Stickstoff wurden allerdings erheblich zu niedrigere Resultate gefunden, die aber durch die Schwerverbrennlichkeit der Substanz bedingt sein könnten. Auch ist es nicht ausgeschlossen, dass kleine Mengen des Monokarbazons dem untersuchten Produkt beigemengt waren.

Um die Verbrennung bei der Stickstoffbestimmung vollständig zu machen, habe ich auch Analysen mit Bleichromat ausgeführt, allein ohne ein besseres Resultat zu erzielen. Ferner bestimmte ich noch den Stickstoffgehalt des Semikarbazons nach der Methode Kjeldal. Es zersetzt sich nach längerem (6—8 stündigen) Erhitzen mit konz Schwefelsäure, der 1 gr. Kaliumsulfat beigefügt war und es entstand eine fast farblose Flüssigkeit; es wurde aber merkwürdigerweise nur die Hälfte der theoretisch nötigen Menge Stickstoff gefunden.

	I.	II.
N =	10,77	9,43.

Das Semikarbon des Acetophenonmonomethylols

$C_6H_5 \cdot C—CH_2—CH_2OH$
$\|$
$N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$

verlangt folgende Prozentgehalte:

C = 57,79
H = 6,28
N = 20,29.

Seine Anwesenheit ist daher ausgeschlosen.

III. Phenylhydrazon.

Das rohe in wenig Alkohol gelöste und mit der $1^1/_2$-fachen der theoretisch nötigen Menge Phenylhydrazin versetzte Produkt wurde im Wasserbade $1^1/_2$ Stunden erhitzt und in Wasser gegossen. Hierdurch wird eine zähe, gelbe, wachsähnliche Masse ausgefällt, die bei längerem Stehen an der Luft oberflächlich sich rotbraun färbt und hart wird. Versuche, das Phenylhydrazon aus Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, Methylalkohol, Aceton oder Chloroform krystallisiert zu erhalten, blieben ohne Erfolg. Wenn die alkoholische Lösung desselben in Wasser gegossen wird, scheidet es sich in gelblichen Flocken oder pulverig neben öligen schmierigen Produkten aus. Wegen seines nicht besonders guten Aussehens wurde es nicht weiter untersucht.

Reduktion.

I. Mit Natriumamalgam und Wasser.

Die aetherische Lösung des rohen Kondensationsproduktes, welche sich auf einer kleinen Wasserschicht befand, wurde mit der $2^1/_2$—3fachen Menge des theoretisch nötigen Natriumamalgams versetzt und unter Hinzusetzen von kleinen Mengen von Wasser unter öfterem Schütteln stehengelassen, bis das Amalgam zersetzt war. Wenn die wässerige alkalische Schicht zu gross wurde, so dass das Amalgam ganz davon bedeckt war, wurde sie durch Abheben grösstenteils entfernt und teilweise durch frisches Wasser ersetzt. Nach vollendeter

Reaktion wurde die aetherische Lösung mittels einer Pipette vom Quecksilber und der wässerigen Schicht getrennt und der Aether verdunsten gelassen. Als Rückstand hinterblieb eine gelblichweisse, ölige, schwerflüssige Substanz, die aus allen Lösungsmitteln ölig ausfällt. Ihr Verhalten gegen dieselben ist der Ausgangssubstanz ähnlich. Sie wurde mit Aether aufgenommen, mit Pottasche getrocknet und nach dem Abdampfen des Aethers und längerem Stehen über konz. Schwefelsäure im Exsiccator, wobei sie äusserst zäh wird, analysiert. Ich erhielt dabei:

I. 0,1970 gr. lieferten 0,5520 gr. CO_2 und 0,1312 gr. H_2O
II. 0,1958 „ „ 0,5474 „ „ „ 0,1308 „ „

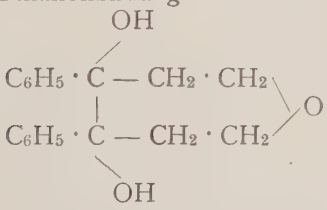
gefunden	I.	II.
C =	76,40	75,82
H =	7,40	7,41

Bei der Reduktion des Anhydrides vom Aeetophenonmonomethylol sind folgende Verbindungen möglich:

I. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2$ / $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2$ >O — berechnet C = 76,05, H = 7,04

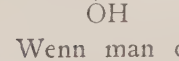
II. $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2$ / $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2$ >O — berechnet C = 75,52, H = 7,69

III. Pinahonbildung



berechnet: C = 76,05, H = 7,04

Auch hätte dabei durch Reduktion des Methylols folgendes Produkt entstehen können:

IV.  — berechnet: C = 71,05, H = 7,89

Wenn man die für das Reduktionsprodukt gefundenen Zahlen mit jenen, welche obige Formeln verlangen, vergleicht, so erkennt man, dass entweder I, II oder III bei der Reduktion mit Natriumamalgam entstanden ist, d. h. ein Produkt, welches sich aus dem Anhydrid direkt ableiten lässt, denn

die Verbindung IV ist wegen des niedrigen Kohlenstoffgehaltes nicht in Betracht zu ziehen. Aus Gründen, die weiter unten ausgeführt werden, nehme ich an, dass hier die Verbindung II entstanden ist.

II. Mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung.

Zur Reduktion wurde doppelt soviel $2^1/_2$—$3^0/_0$iges Natriumamalgam angewendet als theoretisch nötig ist und im Ganzen etwas mehr Eisessig (5—10 gr.) als für die Bildung des Natriumacetats erforderlich ist Die alkoholische Lösung des Kondensationsproduktes wurde zunächst nur mit der Hälfte der im Ganzen erforderlichen Eisessigmenge versetzt und dann langsam unter Umschütteln und Abkühlen des Natriumamalgams in kleinen Portionen eingetragen. Die Lösung wurde bis zum Ende der Reduktion, durch allmählichen Zusatz des Restes der Essigsäure, sauer gehalten, dann das Ganze in Wasser gegossen und das ölige Produkt mit Aether aufgenommen. Von einer geringen Menge ungelöst gebliebener Substanz wurde abfiltriert und die Lösung mit Pottasche behandelt, um die Essigsäure zu entfernen; dann wurde mit Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers blieb das Reduktionsprodukt dickölig zurück und hatte das Aussehen und Verhalten des Reduktionsproduktes, welches ich in neutraler bzw. alkoholischer Lösung erhalten hatte. In Aether, Chloroform und Alkohol ist es leicht löslich. Aus diesen Lösungen kommt es beim Verdunstenlassen oder Abdampfen wieder ölig heraus. In Ligroïn ist es in der Hitze wenig, in Wasser nicht löslich; beim Erhitzen wird es braun. Nach dem Trocknen bis zum konstanten Gewicht im Vakuum wurde es analysiert. Ich erhielt:

I. 0,1868 gr. lieferten 0,5166 gr. CO_2 und 0,1282 gr. H_2O
II. 0,2016 „ „ 0,5562 „ „ „ 0,1372 „ „

	gefunden I.	II.
C =	75,42	75,24
H =	7,62	7,56

Diese Zahlen stimmen mit jenen, welche Formel II (Seite 25) verlangt, genügend überein. Da ausserdem das Produkt dasselbe Aussehen und Verhalten zeigt, wie das vorher erhaltene, so darf angenommen werden, dass in beiden Fällen:

$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \diagdown O$
$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \diagup$

berechnet: C = 75,52
H = 7,69

entstanden ist.

Eine weitere Stütze, dass dieser Alkohol sich gebildet hat, liefert die Benzoylierung desselben. Sie wurde in Benzollösung ausgeführt genau so, wie die des nicht reduzierten Anhydrides. (Seite 17).

Das nach dem Abdampfen des Benzols zurückgebliebene Produkt, das ölige Konsistenz hatte, glich dem Reduktionsprodukt. Nach dem Verweilen im Vakuum bis zum konstanten Gewicht, ergab die Analyse derselben:

I. 0,1944 gr. lieferten 0,5488 gr. CO_2 und 0,1179 gr. H_2O
II. 0,2204 „ „ 0,5232 „ „ „ 0,1348 „ „

gefunden	I.	II.
C =	77,00	6,73
H =	77,09	6,78

Diese Zahlen stimmen für das Monobenzoylpropukt des Alkohols der Formel II.

$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \diagdown O$
$C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \diagup$

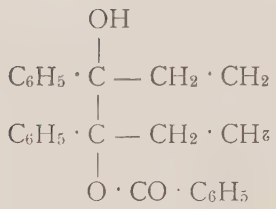
berechnet: C = 76,92
H = 6,66

Allerdings verlangen die Verbindungen:

I. $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \diagdown O$
$C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \diagup$

II. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \diagdown O$
$C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \diagup$

und III.



Zahlen, ber. für

I. C = 77,73 ber. für II. C = 77,31 ber. für III. C = 77,31
H = 6,07 H = 6,18 H — 6,18

welche von den oben gefundenen nicht viel abweichen.

III. Mit Natrium in alkoholischer Lösung.

Die absolut alkoholische Lösung des rohen Kondensationsproduktes wurde allmählich mit der doppelten Menge des theoretisch nötigen Natriums versetzt und schliesslich im Wasserbade am aufsteigenden Kühler gekocht, bis das Natrium ganz aufgelöst war; dann wurde die Hauptmenge des Alkohols abgedampft und der Rückstand unter Umrühren in viel Wasser gegossen. Es scheiden sich weisse bis schwach gelbe Flocken aus, welche dann mit Wasser und verdünnter Salzsäure gut gewaschen wurden um das Produkt alkalifrei zu erhalten. Hierauf wurde im Vakuum über konzentr. Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Das Reduktionsprodukt ist in absol. Alkohol, Benzol, Chloroform, Methylalkohol und Aceton leicht löslich. Aus diesen Lösungen scheidet es sich beim Verdunsten ölig aus; in 20%igem Alkohol ist es in der Wärme löslich und scheidet sich beim Erkalten gleichfalls ölig aus; in Ligroïn, Aether und Wasser ist es schwer oder fast unlöslich. Sein Schmp. ist nicht glatt und liegt gegen 75 . Die Analyse gab:

	I.	II.	III.
C =	79,99	79,32	79,58
H =	7,50	7,11	7,21

Im Wasserdampftrockenschrank verliert es unter Schmelzen 1,51%. Unter Berücksichtigung dieser Abnahme (als H_2O berechnet) gehen diese Zahlen im Mittel in: C = 80,85
H = 7,21 über.
Diese Zahlen stimmen für keine der oben aufgeführten Formeln. Da aber hier grössere Mengen von alkoholischem Natron vorhanden waren, ist es nicht unmöglich, dass aus dem zuerst gebildeten Alkohol:

$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2$
$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2$ O unter Wasserabspaltung

das Doppelanhydrid: $C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2$ O

O

$C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2$ O entstanden ist.

Diese Formel verlangt Zahlen, welche jenen der erwähnten Analysen nahe kommen. Berechnet:

C = 81,34
H = 7,46

Wenn man die wässrige Flüssigkeit nach dem Abfiltrieren des oben erwähnten Produktes mit Salzsäuren ansäuert, scheidet sich, gleichfalls in weissen Flocken ein zweites Produkt aus, welches dem Verhalten nach dem ersten ähnlich ist. Sein Schmp., der ebenfalls nicht glatt ist, liegt gegen 95°. Die Analyse dieses Produktes gab: I.

C = 76,62
H = 6,83

welche Zahlen am besten zu der Verbindung:

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2$
$C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$ O
OH

berechnet: C = 76,05
H = 7,04

stimmen würden.

IV. Mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung.

Die alkoholische Lösung des rohen Produktes wurde mit überschüssigem Eisessig versetzt, langsam unter Schütteln

mit der dreifachen Menge des theoretisch nötigen Zinkstaubes versetzt und nachträglich 1 1/2 Stunden im Wasserbade am aufsteigenden Kühler erhitzt. Hierauf wurde unverändertes Zink durch Filtration entfernt, der Alkohol grösstenteils abdestilliert und der Rückstand in Wasser gegossen, wobei sich das Reduktionsprodukt ölig ausscheidet. Nach dem Absetzen der milchigen Trübung wurde es vom Wasser direkt durch Dekantieren getrennt und mit Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen der aetherischen Lösung wurde der Aether abgedampft. Der Rückstand hatte das Aussehen des Kondensationsproduktes, jedoch ist er dickflüssiger und stärker rötlich gefärbt. Die Analyse desselben, nachdem es im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet war, gab:

	I.	II.	III.
C =	75,63	75,32	75,80
H =	6,61	6,50	6,53

Diese Zahlen kommen, was Kohlenstoff betrifft, der Formel:

$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 > O$ sehr nahe; ber. C = 75,52
$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 /$ H = 7,59

Dafür ist aber der Wasserstoffgehalt sehr niedrig. Letzterer stimmt für die Formel:

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 > O$
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 /$ des Anhydrids, das aber einen höheren Kohlenstoffgehalt verlangt.

Berechnet: C = 76,59
H = 6,38

Wahrscheinlich ist bei diesem Verfahren keine oder nur eine teilweise Reduktion eingetreten.

Versuche, das Anhydrid in den entsprechenden Alkohol überzuführen.

Die Analyseresultate des Kondensationsproduktes sowie seiner Derivate führen zu der Annahme, dass das Anhydrid

des Acetophenonmonomethylols vorliegt. Freilich stimmen dieselben nicht immer ganz mit den zu erwartenden überein; es ist aber zu berücksichtigen, dass die Produkte meist amorph oder ölig sind und sich nicht destillieren lassen.

Nachdem nun die Anhydridformel als die richtige erscheint, versuchte ich aus dem Kondensationsprodukt den entsprechenden Alkohol zu erhalten.

I. 1 gr. Substanz wurde mit 20 ccm Wasser auf 125° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre war kein Druck vorhanden. In der wässrigen Flüssigkeit kann man geringe Mengen Formaldehyd nachweisen. Auch beim Erhitzen auf 145°, sowie bei 175—180° bleibt das Kondensationsprodukt der Hauptsache nach unverändert. Da etwas Formaldehyd nachweisbar ist, kann man annehmen, dass sich das Anhydrid in geringem Masse in seinen Alkohol spaltet, der dann in seine Komponenten zersetzt wird.

II. 1 gr. Kondensationsprodukt wurde mit 25 ccm konz. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Wasserbade in einer geschlossenen Bombenröhre 3½ Stunden erhitzt. Schon beim Zusammenkommen des Anhydrids mit dem Bromwasserstoff trat eine braune bis schwarze Färbung des Kondensationsproduktes auf. Beim Öffnen der Röhre war Druck vorhanden. Das Kondensationsprodukt zeigte sich in eine schwarze stark fluorescierende Masse verwandelt, die nach längerem Stehen hart und leichtbrüchig wurde. Dieselbe riecht stark nach Acetophenon. Brom ist darin nur in sehr geringer Menge nachweisbar.

III. 2 gr. Substanz wurden mit 10 ccm verdünnter Salzsäure in geschlossenem Rohr 3 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten war kein Druck vorhanden; das Produkt wurde dabei dickflüssiger und färbte sich rot. Eine Probe, die bei 120—125° erhitzt wurde, sah der auf 100° erhitzten sehr ähnlich. Wenn man das Produkt mit verd. Salzsäure 3 Stunden bis auf 160° erhitzt, so wird es rotbraum und dunkler sowie sehr zäh. In der wässrigen Flüssigkeit, die beim Erkalten milchig wie die bei anderen Proben wird, löst sich eine kleine Menge des Konden-

sationsproduktes auf, die dann beim Erkalten ölig ausfällt. Das Produkt, welches bei der Einwirkung von Salzsäure auf 160° erhalten wurde, gab beim Aufnehmen in Alkohol und Eingiessen dieser Lösung in Wasser eine ölige Fällung, in der Chlor in geringer Menge nachweisbar war. Eine Bildung des erwarteten Alkohols oder seines Chlorids oder Bromids war bei keinem dieser Versuche zu beobachten.

IV. 6 gr. des Reduktionsproduktes, mittels Natriumamalgam und Essigsäure dargestellt, wurde in 25 ccm Alkohol aufgelöst mit 10 ccm Salzsäure (verd.) und 10 ccm Wasser versetzt und bis auf 150° in einer Bombenröhre $2^1/_2$ Stunden erhitzt. Das Produkt wird dabei braun und schwerflüssiger. Dasselbe wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Zuerst geht eine ziemlich grosse Menge Aether (etwa $^1/_4$—$^1/_3$ des vorhandenen Aethylalkohols), dann eine alkoholisch wässrige Flüssigkeit über, aus der beim Verdunstenlassen des darin vorhandenen Aethers und Alkohols ein farbloses öliges Produkt hinterbleibt, welches sehr deutlich den charakteristischen Geruch des Zimmtaldehydes oder des Zimmtalkohols erkennen liess. Mit frisch bereiteter conz. Natriumbisulfitlösung reagiert es nicht. Ich habe versucht, dieses Spaltungsprodukt in grösserer Menge zu erhalten, indem ich 20 gr. Reduktionsprodukt dazu verwendete. Ich erhielt aber dabei eine so geringe Menge, dass sie nicht einmal für eine Analyse reichte. Deswegen unterliess ich die weitere Untersuchung desselben. Wenn man dem beobachteten Geruch, der sehr charakteristisch ist, einige Beweiskraft zuschreiben will und berücksichtigt, dass das Öl mit Natriumbisulfit nicht reagiert, so darf man auf die Anwesenheit geringer Mengen von Zimmtalkohol: $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH_2OH$ schliessen. Die Bildung desselben ist sehr wahrscheinlich. Man braucht nur anzunehmen, dass der Alkohol:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \diagdown\!\diagup O + \begin{matrix} H \\ | \\ O \\ | \\ H \end{matrix}$$

unter der Ein-

wirkung der anwesenden Salzsäure, unter Wasseraufnahme in den entsprechenden Alkohol:

$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ übergeht und dieser dann unter Wasserabspaltung:

$$C_6H_5 \cdot \underset{|}{\overset{OH}{CH}} \cdot \underset{|}{\overset{H}{CH}} \cdot CH_2OH = H_2O + C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH_2OH$$

in Zimmtalkohol verwandelt wird.

Der bei der Wasserdampfdestillation im Kolben zurückbleibende Teil ist braun und harzig. Mit Natriumbisulfit reagiert er nicht. Aus organischen Lösungsmitteln fällt er ölig aus. Ich habe ihn nicht weiter untersucht.

V. Um die Bildung des Aethylaethers, wie sie im Versuch IV in alkoholischer Lösung stattfand, genauer zu verfolgen, habe ich eine Probe aus 20 ccm 96%igem Alkohol, 10 ccm verd. Salzsäure und 10 ccm Wasser bis auf 150° zwei Stunden erhitzt. Dabei hat sich dieselbe Menge Aether gebildet; bei höherem Erhitzen (z. B. auf 190 bis 200°) entsteht viel weniger Aether, jedoch soviel, um ihn sicher nachzuweisen.

Es wird allgemein angenommen, dass aetherartige Verbindungen bei Gegenwart von Wasser oder verdünnten Säuren unter Druck hoch erhitzt, sich in die betreffenden Alkohole spalten lassen. Dieser Vorgang kann aber auch umgekehrt verlaufen, je nach der Temperatur. Es tritt bei diesem Vorgang ein Gleichgewichtszustand ein im Sinne des nachstehenden Schemas:

$$R — O — R + H \cdot O \cdot H \rightleftarrows 2ROH$$

In dieser Hinsicht verhält sich das von mir dargestellte Kondensationsprodukt nicht abweichend. Bei Temperaturen, die unter der Bildung des Anhydrids liegen, wird es von verdünnter Salzsäure nicht gespalten. Bei höherer Temperatur tritt wohl Spaltung ein, allein das entstandene Methylol oder seine Derivate werden dann weiter zersetzt.

Reduktion mit Jodwasserstoff.

Um eine vollständige Reduktion, vielleicht bis zu dem entsprechenden Kohlenwasserstoff des Kondensationsproduktes zu erzielen, habe ich das mit Natriumamalgam erhaltene Reduktionsprodukt desselben mit rotem Phosphor und konz. Jodwasserstoffsäure vom sp. G. 1,96 hoch erhitzt.

Eine Probe von 8 gr. Reduktionsprodukt wurde wegen ihrer Zähigkeit mit Aether aufgenommen, in ein Bombenrohr eingefüllt und nach dem Abdestillieren des Aethers wurden 2 gr. roter Phosphor und 12 gr. Jodwasserstoffsäure hinzugefügt, hierauf 6 Stunden auf 130° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre war Druck vorhanden. Das Ganze wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Ich erhielt dabei eine geringe Menge von einer wasserhellen, leichtbeweglichen, jodhaltigen Flüssigkeit. Dieselbe ist bei weiteren Versuchen, bei denen der Aether vollständig abgedampft wurde, oder bei denen ich das Produkt ohne Anwendung von Aether in die Röhre hineingebracht habe, nicht mehr aufgetreten. Die erhaltene jodhaltige Flüssigkeit war höchst wahrscheinlich Aethyljodod, welches möglicherweise aus den Spuren des darin zurückgebliebenen Aethers sich gebildet hat. Bei der Wasserdampfdestillation hinterbleibt im Kolben eine weisse, harte, leichtbrüchige Masse. Dieselbe ist in organischen Lösungsmitteln löslich und scheidet sich aus denselben ölig aus. Die Lösungen sowie das Produkt selbst werden beim Stehen an der Luft rotbraun bis braun gefärbt.

Eine andere Probe, wobei dieselben Mengen verwendet wurden und die Substanz ohne Anwendung von Aether in die Röhre hineingebracht wurde, habe ich auf 200—205° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre war sehr starker Druck vorhanden. An den Röhrenwandungen hatte sich eine Menge von Jodphoniumkrystallen angesetzt.

Der Rohrinhalt wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. In dem wässrigen Destillate befindet sich in sehr geringer Menge ein öliges Produkt, welches ähnlich wie Propylbenzol roch; wegen der äusserst kleinen Menge, in der es auftritt, habe ich es nicht weiter untersuchen können.

Der Rückstand verhält sich genau so, wie der im vorigen Versuch enthaltene. Beim Schütteln der aetherischen Lösung desselben mit verdünnter Natronlauge scheidet sich ein amorpher weisser Niederschlag ab, der in Aether und Alkohol unlöslich ist. Derselbe wurde von der aetherischen Lösung durch Filtrieren getrennt, mit Aether gewaschen, angesäuert, mit Aether aufgenommen und mit Alkohol, worin er unlöslich ist, ausgefällt. Er war aber noch etwas jodhaltig. Deswegen habe diese Operationen nochmals wiederholt, wodurch ich die Verbindung jodfrei erhalten habe. Sie hat einen nicht scharfen Schmp. von etwa 147—150°. Nachdem sie im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet war, habe ich sie analysiert und erhielt dabei folgende Zahlen:

I. 0,1668 gr. lieferten 0,5294 gr. CO_2 und 0,1072 gr. H_2O
II, 0,1702 „ „ 0,5374 „ „ „ 0,1104 „ „

gefunden	I.	II.
C =	86,49	86,11
H =	7,14	7,20

Daraus würde im Mittel folgende prozentische Zusammenfassung sich ergeben:

C = 86,30%
H = 7,17%
O = 6,53% = 100,00

brechnet für $C_{18}H_{18}O$: C = 86,40%
H = 7,20%
O = 6,40%

Um die Natur dieser Verbindung zu ermitteln, müssten noch weitere Versuche angestellt werden.

Der in Aether lösliche Teil, der von Natronlauge nicht gefällt wird, konnte nur ölig erhalten werden und wurde nicht weiter untersucht.

II.

Herstellung des Kondensationsproduktes bei Gegenwart von Salzsäure.

Wie oben ausgeführt wurde, bleibt das Kondensationsprodukt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure unverändert. Es wurde daher geprüft, ob auch beim Erhitzen des Acetophenons mit Formaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure das Kondensationsprodukt entsteht.

Eine Probe von 5 gr. Acetophenon wurde mit der entsprechenden molekularen Menge einer wässrigen Formaldehydlösung von $40^0{}_0$ und einem dem Formaldehyd gleichen Volumen Salzsäure (von sp. Gew. 1.10) $2^1/_2$—3 Stunden auf 110^0 erhitzt. Kondensation fand dabei in geringem Grade statt. Bei der Wasserdampfdestillation erhielt ich ca. 3 gr. Acetophenon zurück. Das Kondensationsprodukt entsprach in seinem Aussehen dem ohne Anwendung von Kondensationsmitteln dargestellten; auch sein Verhalten war dasselbe.

Wenn man Gemische in obigem Verhältnis höher erhitzt, vermehrt sich die Ausbeute an Kondensationsprodukt, ohne dass es seine Beschaffenheit verändert. Ich habe es vom Acetophenon durch Wasserdampfdestillation befreit und nach dem Trocknen im Vakuum über konz. Schwefelsäure bis zum konstanten Gewichte analysiert:

I. 0,1844 gr. lieferten 0,5144 gr. CO_2 und 0,1050 gr. H_2O
II. 0,2036 „ „ 0,5642 „ „ „ 0,1116 „ „

gefunden	I.	II.
C =	76,07	76,10
H =	6,32	6,28

Die erhaltenen Zahlen stimmen also gleichfalls auf die des Anhydrides:

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \diagdown O$
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \diagup$

berechnet: C = 76,59
H = 6,36

Es ist also bei Anwendung von Salzsäure dasselbe Kondensationsprodukt entstanden wie ohne dieselbe, allein seine Bildung findet bei wesentlich niedrigerer Temperatur statt, so dass die kondensierende Wirkung der Salzsäure deutlich in die Erscheinung tritt.

Es wurde dann noch ein Versuch mit 10 gr. Acetophenon gemacht, bei welchem ohne Änderung der Mengeverhältnisse konzentrierte Salzsäure zur Anwendung kam, bei einer Temperatur von 145—150°. Dabei wurde wiederum das gleiche Kondensationsprodukt erhalten, nur war es dunkler gefärbt.

B.

Darstellung des Kondensationsproduktes ohne Anwendung von Druck.

I. Unter Anwendung von Kalk als Kondensationsmittel.

Von Marle[1]) wird, wie in der Einleitung schon besprochen, mitgeteilt, dass beim Erhitzen von Acetophenon und Formaldehyd mit Calciumhydroxyd als Kondensationsmittel auf eine Temperatur von 30—50°, neben viel Harz ein öliges Produkt entsteht, welches von ihm nicht weiter untersucht wurde. Um zu ermitteln, ob dieses Oel dem Kondensationsprodukte, welches ich nach dem unter A (I u. II) beschriebenen Versuche dargestellt habe, identisch ist, wiederholte ich den Versuch von Marle.

Ich erhitzte ein Gemisch bestehend aus 20 gr. Acetophenon, 200 gr. Wasser, 35 gr. Formaldehyd (eine 40%ige wässrige Lösung), 21 gr. Kalk und soviel Alkohol, als nötig war, um das Acetophenon in Lösung zu erhalten, 8 Tage auf eine Temp. von 30—50° und hernach 2 Stunden auf dem kochenden Wasserbad. Hierauf wurde von dem Kalkniederschlag abfiltriert und derselbe mehrmals mit Alkohol nachgewaschen. Im Filtrat fällte sich das gelöste Calciumhydroxyd mit Kohlensäure, filtrierte nochmals und destillierte mit Wasserdampf, um das unverändert gebliebene Acetophenon wegzutreiben. Es hinterblieb dabei ein rotgelb gefärbtes Oel, welches

[1]) B. 36. 1350.

dem Aussehen und Verhalten nach sich von dem früher erhaltenen Kondonsationsprodukt nicht unterscheidet. Auch die Analyse desselben, nachdem es vom Wasser abgehoben und im Exsiccator über konz. Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet war, gab entsprechende Zahlen:

I. 0,2156 gr. lieferten 0,6026 gr. CO_2 und 0,1256 gr. H_2O
II. 0,2014 „ „ 0,5638 „ „ „ 0,1168 „ „

gefunden	I.	II.
C =	76,16	76,31
H =	6,47	6,43

berechnet für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 > O$: C = 76,59%
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 >$ H = 6,38%

Es wird also auch bei der Anwendung von Calciumhydroxyd als Kondensationsmittel dasselbe Produkt erhalten wie beim direkten Erhitzen von Acetophenon mit Formaldehyd.

Der Kalkniederschlag hinterlässt beim Ansäuern mit Salzsäure Harz, das nicht weiter untersucht wurde.

II. Versuche unter Anwendung von konz. Schwefelsäure als Kondensationsmittel.

In dem Gemische der aequimolekularen Mengen von Acetophenon und Formaldehyd habe ich tropfenweis wenig konz. Schwefelsäure hinzugefügt. Es bildet sich dabei unter Erwärmen ein weisser Niederschlag. Derselbe verbreitet, vorsichtig auf dem Platinblech erhitzt, den charakteristischen Formaldehydgeruch, indem er sich dabei verflüchtigt, ohne irgend eine Spur von kohliger Substanz zu hinterlassen. Es ist daher die Annahme berechtigt, dass dieser Niederschlag nur aus polymerisiertem Formaldehyd bestand.

Bei einem weiteren Versuch wurden 10 gr. Acetophenon in 40 gr. konz. Schwefelsäure aufgelöst und langsam unter Eiskühlung 8 gr. Formaldehyd, 40%iger wässriger Lösung hinzugefügt. Nach zweistündigem Stehen wurde das Ganze

auf Eis gegossen, wobei sich ein öliges Produkt ausschied, welches in Aether bis auf einige Flocken löslich war. Nach dem Abdampfen des Aethers blieb eine rotgefärbte ölige Substanz zurück, aus der ich jedoch nichts isolieren konnte.

Diesen zweiten Versuch wiederholte ich nochmals, erhitzte aber schliesslich das Reaktionsprodukt noch zwei Stunden im Wasserbad. Auch in diesem Falle war es mir jedoch nicht möglich bei weiterer Verarbeitung ein Kondensationsprodukt zu isolieren.

Anhang.

Acetophenon kondensiert sich mit Formaldehyd, wie bis jetzt beschrieben wurde, zu einem schwer krystallisierenden Produkte, dessen Derivate ölig oder amorph sind. Man durfte erwarten, dass bei Anwendung eines festen gut krystallisierenden Derivates des Acetophenons, das noch die Gruppe $-CO-CH_3$ enthält und einen wesentlich höheren Schmp. besitzt, mit Formaldehyd krystallisierende Kondensationsprodukte entstehen würden.

In dieser Annahme versuchte ich m. Nitroacetophenon sowohl unter Druck als auch bei Anwendung von geeigneten Kondensationsmitteln mit Formaldehyd zu kondensieren.

Ich erhielt dabei jedoch, wie weiter ausgeführt werden soll, ebenfalls nur ölige und harzige Produkte und habe sie aus diesem Grunde nicht weiter untersucht.

I. Versuche mit m. Nitroacetophenon.

5 gr. m. Nitroacetophenon, das ich nach der Methode von Rupe, Braun und von Zembruski[1]) dargestellt habe, wurden mit der theoret. nötigen Menge Formaldehyd 2 Stunden auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist fest und gelb gefärbt. Ich habe es fraktioniert aus Alkohol umkrystallisiert, wobei ich annähernd 4 gr. des Ausgangsproduktes neben wenig öligem rotgefärbten Kondensationsprodukt erhielt. Dasselbe ist in organischen Lösungsmitteln löslich und fällt beim Verdunsten derselben ölig wieder aus.

[1]) B 34—3522.

Eine andere Probe wurde 2 Stunden auf 180° erhitzt. Das Produkt ist fest und gelbbraun gefärbt. Bei der Behandlung mit Alkohol hinterlässt es wenig braunes harziges Produkt. Aus der alkoholischen Lösung erhält man eine krystallinische Substanz, welche bei 69—70° schmilzt neben einem öligen gelbrot gefärbten Kondensationsprodukt. Das krystallinische Produkt erwies sich als unverändertes m. Nitroacetophenon; die ölige Substanz fällt aus organischen Lösungsmitteln wieder ölig aus. Sie wurde nicht weiter untersucht.

Ein Gemisch aus 5 gr. m. Nitroacetophenon und $1^1/_2$ der theoretisch nötigen Menge Formaldehyd, welches 2 Stunden auf 160° erhitzt wurde, gab ein Produkt, welches sich so verqielt, wie das beim Erhitzen auf 150° erhaltene. Auch beim Erhitzen der beiden Komponenten auf 190° erhielt ich neben unveränderten m. Nitroacetophenon nur ölige Verbindungen.

Bei einem weiteren Versuch löste ich 3 gr. m. Nitroacetophenon in Alkohol auf, versetzte bei gew. Temperatur mit $4^1/_2$ gr. Formaldehyd und 14 ccm 1%ige Kalilauge. Dabei findet keine Temperaturerhöhung statt. Nach 24 Stunden langem Stehen, wobei die Lösung sich rot färbt, habe ich sie in Wasser gegossen, wodurch eine zähflüssige braun gefärbte Verbindung ausgeschieden wurde. Aether löste davon nur eine geringe Menge auf, die beim Verdunsten des Lösungsmittels ölig und braun gefärbt zurückblieb. Aus dem in Aether unlöslich gebliebenen Teil habe ich versucht, ein Oxim zu erhalten, allein ohne Erfolg.

II. Versuche m. Nitroacetophenonoxim mit Formaldehyd zu kondensieren.

5 gr. m. Nitroacetophenonoxim, welches ich nach der Methode von Gabriel[1]) dargestellt habe, wurden in verdünnter Kalilauge aufgelöst und mit $1^1/_{10}$ der theoretisch nötigen Menge Formaldehyd (40%iger wässriger Lösung) versetzt. Das Reaktionsgemisch blieb zunächst 24 Stunden stehen.

[1]) Gabriel B 15—3063.

dann wurde es 2 Stunden im Wasserbade erhitzt. Die Lösung färbte sich dabei braun und es schied sich ein ebenso gefärbter Niederschlag aus, der trotz vieler Versuche nicht krystallisiert erhalten werden konnte. In dem Filtrat von diesem Niederschlag entstand beim Einleiten von Kohlensäure eine braune ölige Färbung. Dieselbe war grösstenteils in Aether löslich und schied aus der Lösung wieder ölig aus. Beim Behandeln mit verdünntem Alkohol erhielt ich zwar Krystalle, dieselben waren aber unverändertes Oxim.

Beim Erhitzen des m Nitroacetophenonoxims mit der molekularen Menge 40%igen Formaldehyds auf 140°—180° wurde gleichfalls kein krystallinisches Produkt erhalten. Ein grosser Teil des verwendeten Oxims wurde unverändert zurückgenommen.